

PAT-NO: JP404056079A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04056079 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
AND
LITHIUM SECONDARY BATTERY THEREOF

PUBN-DATE: February 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKAZAKI, YOJI

SATO, HIDEYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

N/A

FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

N/A

APPL-NO: JP02163625

APPL-DATE: June 21, 1990

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To realize nonaqueous electrolyte for lithium secondary battery for prolonging a battery lifetime of a lithium secondary battery by including a special pyrrole derivatives.

CONSTITUTION: At least one kind of pyrrole derivatives having methyl group at one of positions of first, second, third, fourth and fifth is included as a component of the nonaqueous electrolyte. About 0.1-5 volume % of that pyrrole derivatives is added to an ordinary solvent which compound of one kind or more than two kinds of solvent. A lithium secondary battery using the described non-aqueous electrolyte and that pyrrole derivatives restrict the reactionability of the nonaqueous electrolyte with electrodeposited lithium to improve cycle characteristic of a negative electrode. Consequently, lifetime of a battery is improved.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-56079

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月24日

A
Z8939-4K
8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池用非水電解液並にリチウム二次電池

⑯ 特 願 平2-163625

⑰ 出 願 平2(1990)6月21日

⑱ 発 明 者 岡 崎 洋 士 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内

⑲ 発 明 者 佐 藤 秀 行 神奈川県横浜市西区岡野2丁目4番3号 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑳ 出 願 人 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号

㉑ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 北村 和男

明 細 書

1 発明の名称

リチウム二次電池用非水電解液並にリチウム二次電池

2 特許請求の範囲

1. 非水電解液の成分として、1位、2位、3位、4位又は5位の少なくとも1つの位置にメチル基を有するピロール誘導体の少なくとも1種を含有せしめて成るリチウム二次電池用非水電解液。

2. 通常の1種又は2種以上から成る溶媒に対し、該ピロール誘導体の少なくとも1種を、約0.1〜5容量%添加して成る請求項1記載のリチウム二次電池用非水電解液。

3. 非水電解液として、請求項1又は2記載の非水電解液を具備して成るリチウム二次電池。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リチウム二次電池用非水電解液並

にリチウム二次電池に関する。

(従来の技術)

近年、放電特性に優れ且つ高エネルギー密度を有する電池として、リチウム二次電池が注目されている。該リチウム二次電池は、リチウム金属又はその合金を負極として使用するため、水溶性電解液を使用できず、通常、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)などの非水溶媒に、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄などのリチウム無機塩を溶解した非水電解液を使用している。

(発明が解決しようとする課題)

然し乍ら、上記従来の非水電解液を用いたリチウム二次電池は、充放電サイクルの繰り返しにより負極活性物質であるリチウム金属は、徐々に劣化していく傾向が大きく、寿命が短い。その負極劣化の大きな原因として、充電時に負極上に析出した電析リチウムが非常に活性であり、電解液中の有機溶媒と反応してリチウム粒子表

面に絶縁性の不動態膜を形成し、活物質として使用不可能になることがあげられるが、これには、従来の非水溶媒のリチウムに対する化学的不安定性が重大な影響を与えることが分った。プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のC=O二重結合を有する非水溶媒は、高誘電率溶媒であるため、溶質のイオン解離度が高く、優れた導電率を有する傾向があるが、上記の負極リチウムに対する化学的不安定性に問題があり、そのままリチウム二次電池に使用すると、電析リチウムとの反応が生じ易く、リチウム極のサイクル特性が悪く、電池寿命が極めて短い。一方、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエチレン、ジオキソラン等のエーテル類は、一般に、前記の高誘電率溶媒に比べて、リチウムに対する化学的不安定性がやゝ良いものの、誘電率が低いため、導電率に劣るという問題がある。

又、上記の高誘電率溶媒と低誘電率溶媒との

混合溶媒は、例えば、EC-THF、PC-THFなどの種々の混合溶媒も検討されているが、リチウムに対する化学的不安定性は未だ充分でなく、電池寿命は短く、実用に適しない。

従来、かゝる電解液中に有機化合物を添加し、負極と電解液の反応を制御する試みがなされている。このような有機添加剤として、ピロールの添加が提案されている。しかし乍ら、ピロール添加による上記の抑制効果、従って、寿命の向上は十分とは言えず、改善の必要がある。
〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記の課題に鑑み、鋭意研究を進めて来た結果、上記の課題を解決し、上記の要望を満足した電池寿命の向上したリチウム二次電池をもたらすリチウム二次電池用非水電解液を提供するもので、非水電解液の成分として、1位、2位、3位、4位又は5位の少なくとも1つの位置にメチル基を有するピロール誘導体の少なくとも1種を含有せしめて成る。

〔作用〕

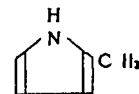
本発明の上記非水電解液を用い、リチウム二次電池を構成し、使用するとき、該ピロール誘導体により、非水電解液と電析リチウムの反応性を抑制し、負極のサイクル特性を改善し、従って、電池寿命の向上をもたらす。

この場合、上記の任意の該ピロール誘導体は、通常の1種又は2種以上の溶媒に対し、約0.1～5容量%の範囲で添加して成る混合溶媒を含有せしめた非水電解液をリチウム二次電池の非水電解液として用いるときは、特に、ピロールを添加する場合の最大の効果よりも充放電サイクル特性の向上が得られる。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例を説明する。

本発明の非水電解液の成分として添加されるピロール誘導体は、下記のピロール環の1位、2位、3位、4位又は5位の少なくとも1つの位置にメチル基を導入して成るもので、下記は2位にC₁₁基を有するピロール誘導体の例を示す。



このように、ピロールをメチル化することにより、次のような理由で、ピロールに比し化学的に安定した添加剤となる。

即ち、ピロール環の状態よりは、少なくとも1個のC₁₁基を導入して成るピロール誘導体は、ピロール環の π 電子密度が増大し、これによりピロールのN-C結合が切れ難くなる。従って、かゝるピロールのメチル化誘導体は、ピロールよりも化学的に安定した溶媒となる。就中、C₁₁基が1位、2位又は5位に、即ち、窒素原子に近い位置に有するときは、窒素原子の π 電子密度の増大が特に大きくなる。従って、メチル基の導入した効果が大きく、特に優れている。従って、かゝる化学的に安定したピロール誘導体を添加した非水電解液は、溶媒とリチウムの反応性が長期に亘り抑制する効果が大きく、従って、添加剤を含有する非水電解液を具備した

リチウム二次電池は、そのサイクル特性は著しく向上し、長寿命のリチウム二次電池をもたらす。

次に、2位をメチル化して成るピロール誘導体をPC-DME混合溶媒中に添加せしめて成る非水電解液を用いた場合の試験例で本発明の添加剤の添加効果を明らかにする。

作用極、対極、参照極より成るリチウム電池を作製し、充放電サイクル試験を行った。即ち、作用極としては、厚さ0.2mmのリチウム箔を直径40mmのディスク状に打ち抜いたものをステンレス製エキスパンドメタルを同型に打ち抜いた集電体に圧着して成るものを用いた。この作用極の容量は、510mAhに相当する。又対極としては、厚さ0.75mmのリチウム箔を直径40mmのディスク状に打ち抜いたものを作用極同様に、ステンレス製エキスパンドメタルに圧着して成るものを用いた。参照極としては、リチウムワイヤーを用いた。上記作用極及び対極をセパレータを挟んで相対向せしめ、その間の空間部に本発

明の非水電解液を注入しセルを構成した。

本発明の電解液としては、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に LiClO_4 を1モル/l溶解し、更に、これに前記のピロール誘導体をその添加量を異にして添加したものを夫々用い、その夫々のリチウム作用極の平均充放電効率を測定した。尚、比較のために従来の添加剤であるピロールを同様にその添加量を変えて添加した場合についても、同様のセルを組立て、上記の試験を行った。

このようにして作製した夫々の試験セルを25℃で、10mAの電流値にて、51mAhの定容量にて充放電を繰り返した。寿命判定は作用極の電位変化より決定した。リチウム作用極のサイクル特性は、次式により1サイクル当たりの平均充放電効率を算出し評価した。ここでnはサイクル数を表す。

$$E = 1 - (51 - (510 - 51)/n) / 51 \times 100$$

その結果を図面に示す。図で曲線Aが本発明によるピロール誘導体を添加した場合であり、

曲線Bが従来のピロールを添加した場合の結果である。図より明らかなように、本発明の添加剤を添加した電解液を使用したセルは、ピロールを添加した電解液を使用したセルに比し、平均充放電効率が、その同じ添加濃度において著しく向上することが認められる。この場合、特に、本発明の添加剤の添加量が約0.1~5容量%の範囲では、ピロールの最大の添加効果よりもその添加効果が向上することが認められる。

尚、同様の効果が、2位以外の位置にメチル基を導入したピロール誘導体においても、又、2つ又はそれ以上の位置にメチル基を導入して種々のピロール誘導体においても得られた。

かくして、ピロール環の1位、2位、3位又は4位の少なくとも1つの位置にメチル基を有するピロール誘導体の少なくとも1種を含有する非水電解液を、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵・放出できる合金、炭素材、導電性高分子、或いは無機酸化物から成る負極とリチウムイオンと電気化学的に可逆的反応を行える

物資から成る正極とから成るリチウム二次電池の構成要素と組み合わせることにより、充放電効率の向上した長寿命の本発明のリチウム二次電池を構成することができる。

この場合、該リチウム二次電池の非水電解液としては、一般に、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートより成る溶媒とテトラヒドロフラン又は2-メチルテトラヒドロフラン又は1,2-ジメトキシエタンより成る溶媒とを体積比で1:1の割合で混合して成る溶媒系に、該ピロール誘導体の少なくとも1種を添加せしめて成る非水溶媒から成る非水電解液を使用することが好ましい。この場合、その添加量は、上記の理由から、約0.1~5容量%であることが有利である。

〔発明の効果〕

このように本発明によるときは、リチウム二次電池用非水電解液として、1位、2位、3位、4位又は5位の少なくとも1つの位置に、メチル基を有するピロール誘導体の少なくとも1種

を含有したものを、リチウム二次電池の電解液として用いるときは、該ピロール誘導体は、非水溶媒と電析リチウムとの反応を制御することができる効果を長期に亘り維持し、従って、本発明の上記電解液を具備したリチウム二次電池の負極のサイクル特性を高め、電池寿命を向上せしめる効果をもたらす。

4 図面の簡単な説明

図面は、本発明の添加剤を含む非水電解液と従来の添加剤を含む非水電解液とを用いた場合のリチウム極の平均充放電効率の比較グラフを示す。

A…本発明の特性曲線

特許出願人

古河電池株式会社

同

古河電気工業株式会社

代理人

北村和男

